

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-193909

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

---

(51)Int.Cl. C01B 13/32  
B01J 19/00  
C01B 33/18  
C01F 5/04  
C01F 7/42

---

(21)Application number : 04-008261

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP  
SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.01.1992

(72)Inventor : KAMIYA SUMIO  
TANAKA HIDEJI  
ABE SAN

---

(54) PRODUCTION OF METAL OXIDE POWDER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the purity of a synthesized metal oxide powder by heat- treating the metal oxide powder produced in a reactor to volatilize off the impurities.

CONSTITUTION: A metal powder and a carrier gas are supplied to a reactor filled with an oxidizing atmosphere. The powder is ignited in the reactor to form a flame, hence the powder is burned, and a metal oxide powder is synthesized. The synthesized metal oxide powder is heat-treated. In this case, the metal oxide powder is separated from the waste combustion gas and recovered at a controlled temp., and the recovered metal oxide powder is heated in a heat-treating furnace. Consequently, the volatile impurities such as fluorine, chlorine or NO<sub>x</sub> deposited or adsorbed on the metal oxide surface are volatilized off, and a high-purity metal oxide powder is obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3229353

[Date of registration] 07.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3229353号  
(P3229353)

(45) 発行日 平成13年11月19日 (2001. 11. 19)

(24) 登録日 平成13年9月7日 (2001. 9. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 13/32

C 0 1 B 13/32

33/18

33/18

Z

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-8261

(22) 出願日 平成4年1月21日 (1992. 1. 21)

(65) 公開番号 特開平5-193909

(43) 公開日 平成5年8月3日 (1993. 8. 3)

審査請求日 平成11年1月21日 (1999. 1. 21)

(73) 特許権者 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(73) 特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(73) 特許権者 592218964

株式会社アドマテックス

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(72) 発明者 神谷 純生

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

審査官 安齋 美佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物粉末の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属粉末をキャリアガスとともに酸化性雰囲気下の反応容器内に供給し、該反応容器内で該金属粉末を燃焼させることにより、金属酸化物粉末を合成し、合成した金属酸化物粉末を回収手段で回収する金属酸化物粉末の製造方法において、前記回収手段を加熱しつつ合成された金属酸化物粉末を固気相分離することを特徴とする金属酸化物粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属粉末燃焼法により金属粉末から金属酸化物粉末を合成する金属酸化物粉末の製造方法に関する。

【0002】

2

【従来の技術】 近年、特開昭60-255602号公報などにみられるように、金属粉末を燃焼させて金属酸化物粉末を合成する金属粉末燃焼法が開発されている。この製造方法を説明すると、アルミニウム、珪素、マグネシウムなどの金属粉末をキャリアガスとともに酸化性雰囲気下の反応容器内に供給し、該反応容器内で着火させて火炎を形成する。この火炎中では、金属粉末、その酸化物等が固体・液体・気体として存在しており、気体の一部はプラズマ化していると考えられている。このような超高温下では酸化反応が瞬時に完結し、火炎冷却後は直ちに酸化物粉末が合成される。その後燃料排ガス中に含有される酸化物粉末はバグフィルタなどの回収装置等で分離、回収される。

【0003】 この製造方法によれば、アルミナ、シリカ、マグネシアなどの単独金属酸化物粉末はもとより、

ムライト、スピネルなどの複合金属酸化物粉末も容易に製造することができる。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記金属粉末燃焼法は合成された酸化物粉末が真球状となる特徴を有しており、半導体封止材、セラミックス原料、化粧品材料などへの応用が考えられている。例えば、シリカ・アルミナ等については、応用のひとつとして半導体封止材が考えられている。ここで、半導体封止材等の半導体産業用原料には、極めて高い純度が求められることが通例である。

【0005】しかし、上記従来の金属粉末燃焼法により合成された金属酸化物粉末の純度は必ずしもその要求に応え得るものではなかった。このように、金属粉末燃焼法においては、合成される金属酸化物粉末の純度を向上させることが極めて重要である。合成された金属酸化物粉末に含まれる不純物としては、陽イオン性、陰イオン性、非イオン性の無機物又は有機物等に大別できる。金属粉末燃焼法に用いられる金属粉末は、その純度制御のために、一般にフッ酸、塩酸、混酸等で酸処理が施されている。この酸処理は、主に陽イオン性、非イオン性の無機物を除去するために行われる。そして、金属原料が酸処理されると陰イオン性の物質で汚染されるため、酸処理後の金属原料は水洗浄が行われている。

【0006】しかし、本発明者が検討した結果、このように酸処理された金属粉末を用いても、合成された金属酸化物粉末の抽出水には、フッ素イオンや塩素イオンが数ppm～数十ppm程度含有されていることが判明した。また、キャリアガスとして空気や窒素などを用いた場合、燃焼火炎中に汚染物質としてのNO<sub>x</sub>が生成し、その結果合成された金属酸化物粉末の表面にNO<sub>x</sub>が付着・吸着することもある。なお、燃焼火炎中の汚染物として、上記NO<sub>x</sub>の他に一酸化炭素、すす等があるが、これらは可燃性ガスを水素等にすることによって生成させない様にする事が出来るし、またこれらの不純物は実際の金属酸化物粉末の抽出検出では検出されない程度である。

【0007】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、合成された金属酸化物粉末の純度を向上させることを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明は、金属粉末をキャリアガスとともに酸化性雰囲気下の反応容器内に供給して該反応容器内で該金属粉末を燃焼させることにより、金属酸化物粉末を合成し、合成した金属酸化物粉末を回収手段で回収する金属酸化物粉末の製造方法において、前記回収手段を加熱しつつ合成された金属酸化物粉末を固気相分離することを特徴とする。

【0009】合成した金属酸化物粉末を回収する回収手 50

段としては、例えば、後述の実施例に示すようにバグフィルタ等の集塵機を用いることができる。この回収手段を加熱しつつ合成された金属酸化物粉末を固気相分離することにより、合成された金属酸化物粉末を燃焼排ガスから分離、回収する際の回収温度を制御することができる。すなわち、連続操作により、合成された金属酸化物粉末を加熱しつつ回収することができる。この加熱処理は、処理温度を高くするほど、また処理時間を長くするほど、金属酸化物粉末に付着・吸着した揮発性不純物を除去できるので好ましい。なお、処理温度を1000℃以上にすることは、合成された金属酸化物粉末の融着等をひきおこすので、好ましくない。なお、後述する参考例に示すように、回収した金属酸化物粉末をロータリーキルン、電気炉等の熱処理炉で加熱するという回分操作によっても、合成された金属酸化物粉末に付着・吸着した揮発性不純物を除去することは可能である。

【0010】例えば、金属粉末燃焼法により合成したシリカ粉末について、回収温度とシリカ粉末の吸着NO<sub>x</sub>濃度との関係を、異なった燃焼排ガスのNO<sub>x</sub>濃度について実験した結果を図2に示すように、回収温度を高くするほどシリカ粉末の吸着NO<sub>x</sub>濃度を低下させることが可能である。なおNO<sub>x</sub>は、可燃性ガス燃焼に伴う水分や過剰酸素の存在により、そのほとんどがNO<sub>2</sub>やHNO<sub>3</sub>の形態で存在していると考えられ、これらは共に水に良く溶ける。このため、加熱処理後の金属酸化物粉末について、塩素、フッ素やNO<sub>x</sub>などの揮発性不純物の除去程度を検出するには、金属酸化物粉末の抽出水電気伝導度を測定するのが判定を迅速に行えて好ましい。

【0011】本発明では、従来と同様の金属粉末燃焼法により金属酸化物粉末が合成される。すなわち、金属粉末をキャリアガスとともに酸化性雰囲気下の反応容器内に供給し、該反応容器内で着火させて火炎を形成して該金属粉末を燃焼させることにより、金属酸化物粉末が合成される。金属粉末の種類としては、珪素、アルミニウム、マグネシウム、チタン、珪素、ジルコニウム、その他ムライト組成に調合した珪素とアルミニウムとの混合物、スピネル組成に調合したマグネシウムとアルミニウムとの混合物、コージェライト組成に調合したアルミニウムとマグネシウムとシリコンとの混合物などを用いることができる。また、これらの組成に調合した合金粉末であってもよい。この金属粉末の粒度分布は、爆燃を形成できる範囲であればよい。しかし、400μmより大きな粒径の金属粉末は、完全に酸化されずに分離、回収されることがあるため、金属粉末の粒径は400μm以下であることが好ましく、金属粉末の平均粒径が数μmから数10μmであることがより好ましい。

【0012】金属粉末を分散させて反応容器内に導入するキャリアガスとしては、空気、窒素、酸素、ヘリウム、アルゴン等を使用することができる。また、可燃性

のキャリアガスを用いることもできる。キャリアガスとともに反応容器内に導入された金属粉末は、バーナなどの化学炎、抵抗加熱、アーク放電、プラズマフレーム、レーザ、高周波誘導加熱、電子ビーム等の熱源を利用して着火され、爆発燃焼によって初期火炎を形成する。金属粉末は火炎中で初期酸化燃焼によって液状の不完全燃焼金属酸化物粉末を形成する。

【0013】例えば、着火の熱源としてバーナを利用した場合、金属粉末は支燃性ガス及び可燃性ガスにより形成されたバーナ火炎などにより着火され、爆発燃焼によって初期火炎を形成する。初期火炎を形成するための支燃性ガスは、酸素・空気及びその混合ガスが使用可能である。また種火としての可燃性ガスは、メタン、エタン、プロパンなどの化学式  $C_nH_{2n+2}$  で示される炭化水素ガス、又は水素ガスを用いることができる。なお、可燃性ガスによる種火用の燃焼火炎は、初期粉塵爆発を形成するのに必要最低限の着火エネルギーを有すればよい。また可燃性ガスは、金属粉末の燃焼中、常に供給し続けてもよいし、燃焼火炎安定以後に供給を停止してもよい。ただし、可燃性ガス量は金属酸化物粉末の粒径に若干影響するので、その量は所望の粒径に応じて適宜選択する必要がある。

【0014】この金属粉末及び燃焼用ガスは通常室温で反応容器内に供給されるが、反応容器は燃焼火炎温度が  $1000^{\circ}C$  以上になるためにアルミナなどの耐熱材料で内張りされていることが望ましい。また反応容器内は、排気側に排風機等を設けて吸引し、圧力が大気圧基準で  $-200 \sim -10 \text{ mmAq}$  程度の負圧となることが好ましい。

【0015】反応容器内で合成された金属酸化物粉末は、反応容器の排気側に設けられた回収装置により分離、回収される。回収装置は、集塵機を用いることができる。集塵機としては、電気式集塵機、バグフィルタ、捕集ドラム式微粉末捕集装置などを用いることができる。

【0016】

【作用】本発明の金属酸化物粉末の製造方法は、回収手段を加熱しつつ合成された金属酸化物粉末を固気相分離することにより、金属酸化物粉末の表面に付着、吸着しているフッ素、塩素や  $NO_x$  などの揮発性不純物を揮発除去することができ、高純度の金属酸化物粉末を得ることが可能である。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

(実施例1) 図1に概略的に示す製造装置は、内壁がアルミナれんがで内張りされた反応容器1と、反応容器1の上流側に連結された金属粉末供給装置2と、反応容器1と金属粉末供給装置2との間に配設されたバーナ3と、反応容器1の下流側に連結された回収装置4とから構成されている。

【0018】金属粉末供給装置2は、一端がバルブ21を介してキャリアガスボンベ（図示せず）に接続され他端がバーナ3に接続されて、金属粉末を分散したキャリアガスをバーナ3に導入する導入管22と、この導入管22に下端が連結され、金属粉末を収納したホップ23とを備えている。バーナ3には、バルブ31を介してLPGガスボンベ（図示せず）に接続された可燃性ガス供給管32と、バルブ33を介して酸素ボンベ（図示せず）に接続された支燃性ガス供給管34とが接続されている。なお、この可燃性ガス供給管32、支燃性ガス供給管34から供給される可燃性ガス、支燃性ガスは反応容器1内に供給される。

【0019】回収装置4は、反応容器1の側壁に開口する捕集管41と、この捕集管41の下流側に配設されたバグフィルタ42と、バグフィルタ42の下流側に接続管43を介して配設された排気ガス処理装置44と、排気ガス処理装置の下流側に同じく接続管43を介して配設された排風機45とを備えている。バグフィルタ42は耐熱性のもので、加熱用のヒータ42aを備えている。

【0020】このように構成された製造装置を用いて、約2mmに調整された市販の粉粒状金属珪素を平均粒径  $15 \mu m$  に粒度調整した金属珪素粉末からシリカ粉末を合成した。バルブ31を開いて可燃性ガス供給管32からLPGガスを  $1 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$  の流量で供給し、バルブ33を開いて支燃性ガス供給管32から酸素を  $15 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$  の流量で供給し、図示しない着火手段により着火して種火としてのLPG火炎を形成しておく。そして、バルブ21を開いてキャリアガスとしての空気を  $4 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$  の流量で供給するとともに、ホップ23から金属珪素粉末を  $9 \text{ kg} / \text{hr}$  の流量で供給した。これにより、キャリアガスとともに金属珪素粉末はバーナ3に導入され、LPG火炎と接触して、燃焼火炎を形成し、金属酸化物粉末としてのシリカ粉末を合成した。そして、排風機45の吸引力によりシリカ粉末を含む燃焼排気ガスを吸引し、バグフィルタ42でシリカ粉末を分離、回収した。このとき、バグフィルタ42のヒータ42aの制御により、回収温度は所定温度に制御されている。なお、反応容器1内の圧力は、排風機45の吸引力により大気圧基準で  $-100 \text{ mmAq}$  に設定されている。また、回収されたシリカ粉末のBET比表面積は  $9 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、排気ガスの  $NO_x$  濃度は  $1620 \text{ ppm}$  だった。

(評価1)

上記回収温度を種々変更して、それぞれのシリカ粉末の10%スラリー溶液（抽出水電気伝導度が  $1.1 \mu s / \text{cm}$  のイオン交換水）の抽出水電気伝導度、及び硝酸イオン、フッ素イオン、塩素イオンの濃度を測定したところ、以下の結果を得た。

50 【0021】

【表 1】

回収温度 (℃)	6 0	1 2 0	1 8 0	2 8 0	3 8 0
硝酸イオン (p p m)	9.0	1.5	〈1.0	〈1.0	〈1.0
フッ素イオン (p p m)	1.5	1.3	1.2	1.2	〈1.0
塩素イオン (p p m)	1.3	1.3	1.2	1.2	〈1.0
抽出水電気伝導度 (μ s/cm)	18.2	12.2	10.1	7.1	5.8

このように、合成された金属酸化物粉末の回収温度を直接制御することにより、金属酸化物粉末の抽出水純度を大幅に改善できた。

（参考例）

上記実施例 1 と同様の製造装置を用いて、約 2 mm に調整された市販の粉粒状金属珪素を平均粒径 15 μ m に粒度調整した金属珪素粉末からシリカ粉末を合成した。なお、各ガスの流量は、キャリアガス：4 N m<sup>3</sup> / h r、L P G ガス：1 N m<sup>3</sup> / h r、酸素ガス：15 N m<sup>3</sup> / h r とし、金属珪素粉末の供給量は 9 k g / h r とした。そして、バグフィルタ 4 2 のヒータ 4 2 a により回収温度を 60℃として、B E T 比表面積 15 m<sup>2</sup> / g のシリカ粉末を回収した。

\* 【0022】この回収したシリカ粉末を、所定の温度に保持されたφ150 mm の石英管を有するロータリーキルンへ 30 k g / h r で供給し、向流により空気を 100 リットル / h r の流量で掛け流しながら加熱処理した。

（評価 2）

ロータリーキルンの保持温度を 100℃、200℃、400℃、500℃とした場合の、硝酸イオン、フッ素イオン、塩素イオンの濃度と 10% スラリー溶液（抽出水電気伝導度が 1.1 μ s / c m のイオン交換水）の抽出水電気伝導度を測定したところ、以下の結果を得た。

【0023】

【表 2】

処理温度 (℃)	未処理	100	200	300	400	3 8
硝酸イオン (p p m)	11.5	6.1	1.2	〈1.0	〈1.0	〈1.0
フッ素イオン (p p m)	2.8	2.5	1.7	1.2	〈1.0	〈1.0
塩素イオン (p p m)	2.5	2.3	1.8	1.2	〈1.0	〈1.0
抽出水電気伝導度 (μ s/cm)	24.0	21.8	13.2	10.1	6.9	5.4

このように回収したシリカ粉末を加熱処理することによって、シリカ粉末の抽出水純度を大幅に改善できた。

【0024】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の金属酸化物粉末の製造方法によれば、回収手段を加熱しつつ合成された金属酸化物粉末を固気相分離するという簡単な手法により、フッ素、塩素等のハロゲン元素や NO<sub>x</sub> が含有しない、極めて高純度の金属酸化粒粉末を得ることができる。

【0025】したがって、本発明方法により得られた金属酸化物粉末は、特に高純度が求められる半導体封止材等の半導体産業用原料にも有効に利用することが可能で

ある。

【図面の簡単な説明】

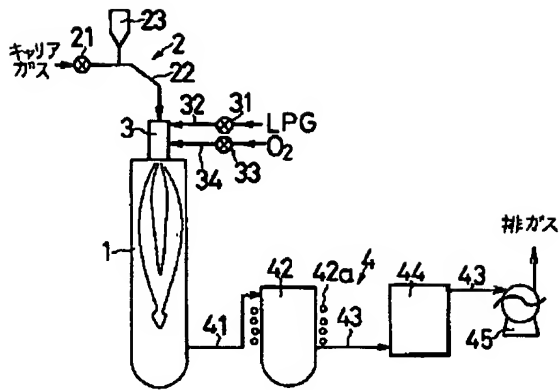
【図 1】実施例で用いた製造装置の模式図である。

【図 2】金属粉末燃焼法により合成したシリカ粉末について、回収温度とシリカ粉末の吸着 NO<sub>x</sub> 濃度との関係、異なった燃焼排気ガスの NO<sub>x</sub> 濃度について実験した結果を示す線図である。

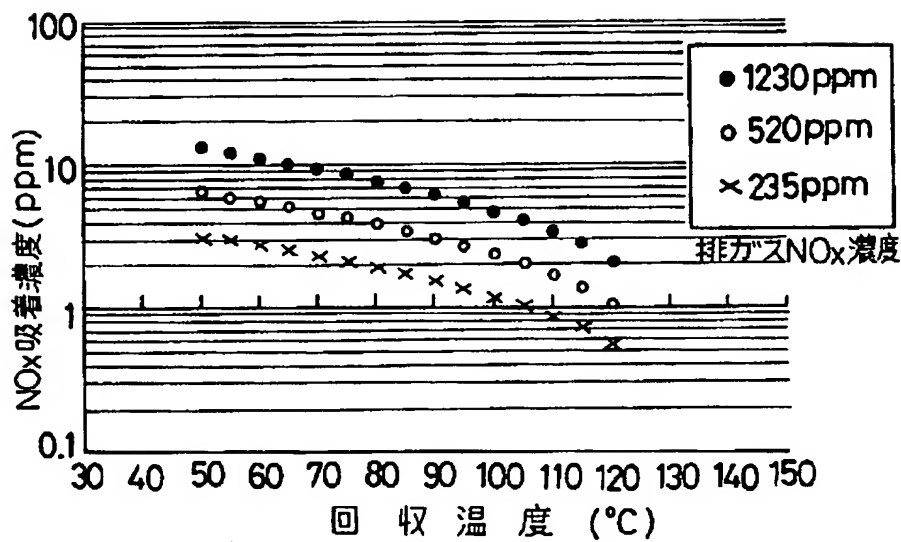
【符号の説明】

1 は反応容器、2 は金属粉末供給装置、3 はバーナ、4 は回収装置、23 はホッパ、32 は可燃性ガス供給管、34 は支燃性ガス供給管、42 はバグフィルタである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 秀二  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28の1  
信越化学工業株式会社 合成技術研究  
所内  
(72)発明者 安部 賛  
東京都新宿区西新宿1丁目22番地2号  
株式会社アドマテックス内

(56)参考文献 特開 平2-217308 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, D B名)

C01B 13/32  
C01B 33/18  
C01F 5/04  
C01F 7/42  
C01G 23/047  
C01G 25/02